

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-332559

(43)Date of publication of application : 22.11.2002

(51)Int.Cl.

C23C 4/10

C23C 4/18

(21)Application number : 2001-136440

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 07.05.2001

(72)Inventor : MAEDA TAKAO

(54) OXIDE GRAIN FOR THERMAL SPRAYING, PRODUCTION METHOD THEREFOR AND THERMALLY SPRAYED MEMBER AND CORROSION RESISTANT MEMBER USING THE SAME GRAIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide oxide grains for thermal spraying which have excellent fluidity even in the case of a small grain size, and give smooth thermal spray coating having no ruggedness.

SOLUTION: The oxide grains for thermal spraying have fatty acid coating and/or fatty acid compound coating on the surfaces.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-332559
(P2002-332559A)

(43) 公開日 平成14年11月22日 (2002.11.22)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーム (参考)
C 2 3 C	4/10	C 2 3 C	4 K 0 3 1
	4/18		4/18

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-136440(P2001-136440)

(22) 出願日 平成13年5月7日 (2001.5.7)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目5番1号

(72) 発明者 前田 孝雄

福井県武生市北府2-1-6 信越化学工業株式会社武生工場内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

Fターム (参考) 4K031 AK03 CB42 FA08

(54) 【発明の名称】 酸化物溶射用粒子およびその製造方法、ならびに該粒子を用いた溶射部材および耐食性部材

(57) 【要約】

【課題】 小さい粒径の場合でも流動性に優れるとともに、表面研磨加工を施さなくとも、滑らかで凹凸のない溶射被膜を与える酸化物溶射用粒子を提供すること。

【解決手段】 表面に脂肪酸被膜および／または脂肪酸化合物被膜を有する酸化物溶射用粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に脂肪酸被膜および／または脂肪酸化合物被膜を有することを特徴とする酸化物溶射用粒子。

【請求項2】 最表面から100nmまでの炭素濃度が0.5～50wt%であることを特徴とする請求項1記載の酸化物溶射用粒子。

【請求項3】 酸化物粒子表面を脂肪酸で処理して前記酸化物粒子表面に脂肪酸被膜および／または脂肪酸化合物被膜を形成する酸化物溶射用粒子の製造方法であつて、

前記脂肪酸を前記酸化物粒子の重量に対して0.05～5wt%用いることを特徴とする酸化物溶射用粒子の製造方法。

【請求項4】 基材と、この基材表面に請求項1または2に記載の酸化物溶射用粒子を溶射してなる被膜と、を備えることを特徴とする溶射部材。

【請求項5】 請求項4に記載の溶射部材を用いることを特徴とする耐食性部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化物溶射用粒子およびその製造方法、ならびに該粒子を用いた溶射部材および耐食性部材に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】従来から、金属、セラミックス等に金属酸化物を溶射することにより被膜を形成し、耐熱性、耐摩耗性、耐食性を付与することが行なわれている。このような溶射被膜を形成するための溶射用粒子の製造方法として、(1)原料を電気炉で溶融し、冷却凝固後、粉碎機で微粉化し、その後分級することにより粒度調整を行って耐融粉砕粉を得る方法、(2)原料を焼結後、粉碎機で微粉化し、その後分級することにより粒度調整を行って焼結粉砕粉を得る方法、(3)原料粉末を有機バインダーに加えてスラリー化し、噴霧乾燥型造粒機を用いて造粒後、焼成し、場合によっては分級することにより粒度調整を行って造粒粉を得る方法、(4)溶液から晶出沈殿により粉体を作製する方法等が挙げられる。

【0003】また、上記溶射用粒子に求められる特性としては、①溶射時のプラズマ炎またはフレイム炎まで材料が安定かつ、定量的に供給できること、②溶射時に（プラズマ炎またはフレイム炎中で）粒子形状が崩れないこと、③溶射時に（プラズマ炎またはフレイム炎中で）粒子が完全に溶融すること、等が要求されている。

【0004】ところで、上記溶射用粒子の供給は搬送チューブ等の細い流路を介して溶射ガンまで供給されることから、安定的かつ定量的に供給を行えるか否かは、溶射用粒子の粉体物性中、流動性にかなり影響されることとなる。しかしながら、従来の製法にて作製した溶射用

粒子は、一般的に、粒径を小さくしていくと流動性が悪化するものである。したがって、該小粒径粒子を用いて溶射被膜を形成しようとした場合、粉体供給が困難となることが多く、仮に粉体供給ができたとしても断続的な供給となるため、良好な特性を有する被膜を得ることができず、耐食性、耐摩耗性、被膜強度等に問題が出てくるという欠点があった。

【0005】このような溶射被膜の耐食性、耐摩耗性、強度等は、基板となる下地と密接に関係するものであるが、耐食性に関しては、特に溶射被膜の表面状態に強く依存するため、凹凸の少ない、滑らかな表面を有する被膜が好ましい。このため、一般的に、溶射後に表面研磨仕上げ等を実施し、表面を滑らかにすることが行われていた。しかしながら、表面研磨加工を施すと、溶射被膜中のボイドに研磨くずが残留する虞があるため、例えば、半導体製造装置などのパーティクルフリーが要求される用途において問題となる。したがって、表面研磨加工を施さなくても凹凸なく、滑らかな表面状態を有する被膜を与える溶射用粒子の開発が求められていた。

【0006】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、小さい粒径の場合でも流動性に優れるとともに、表面研磨加工を施さなくとも、滑らかで凹凸のない溶射被膜を与える酸化物溶射用粒子およびその製造方法、ならびに該粒子を用いた溶射部材および耐食性部材を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段および発明の実施の形態】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、酸化物溶射用粒子において、該粒子表面に脂肪酸被膜および／または脂肪酸化合物被膜を形成することで、小さい粒径の場合でも流動性に優れ、該溶射用粒子を溶射してなる被膜表面が、従来のものよりも平滑かつ高純度になり、密着性および耐食性に優れることを見いだすとともに、上記酸化物溶射用粒子を製造する際に、使用する脂肪酸の量を所定範囲に制御することで、良好な脂肪酸被膜および／または脂肪酸化合物被膜を有する酸化物溶射用粒子が得られることを見いだし、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明は、

1. 表面に脂肪酸被膜および／または脂肪酸化合物被膜を有することを特徴とする酸化物溶射用粒子、
2. 最表面から100nmまでの炭素濃度が0.5～50wt%であることを特徴とする1の酸化物溶射用粒子、
3. 酸化物粒子表面を脂肪酸で処理して前記酸化物粒子表面に脂肪酸被膜を形成する酸化物溶射用粒子の製造方法であつて、前記脂肪酸を前記酸化物粒子の重量に対して0.05～5wt%用いることを特徴とする酸化物溶射用粒子の製造方法、
4. 基材と、この基材表面に1または2の酸化物溶射用

粒子を溶射してなる被膜と、を備えることを特徴とする溶射部材、

5. 4の溶射部材を用いることを特徴とする耐食性部材を提供する。

【0009】以下、本発明についてさらに詳しく説明する。本発明に係る酸化物溶射用粒子は、表面に脂肪酸被膜および/または脂肪酸化合物被膜を有することを特徴とする。このような酸化物溶射用粒子は、表面に脂肪酸被膜および/または脂肪酸化合物被膜を有しているため、表面撥水性を有するとともに、大気中の水分の吸着を抑止できることとなる。このため、一般的に酸化物溶射用粒子等に見られる、吸着水による粉体の流動性の低下を防止できるとともに、被膜が潤滑剤の役割を果たし、流動性が改善されることとなる。

【0010】また、該被膜を有する結果、粒子内部の炭素濃度よりも表面の炭素濃度が高くなるが、酸化物溶射用粒子の最表面から100nmまでの炭素濃度が0.5~50wt%、特に1~30wt%であることが好ましい。この炭素濃度は、後に詳述する製法において、脂肪酸使用量を酸化物重量に対して0.05~5wt%の範囲にすることで、適宜調整することができる。なお、上記炭素濃度は、例えば、XPS等でエッチングしながら分析定量することで測定することができる。

【0011】本発明における溶射用粒子を構成する酸化物としては、Al、Si、Zr、Ti、Yおよび希土類元素から選ばれる1種もしくは2種以上の酸化物、またはこれらの各元素の複合酸化物を用いることができる。特に、Yもしくは希土類元素であるEu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luの酸化物、またはこれらの複合酸化物を用いることが好ましい。上記酸化物の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、球状、角状、鱗片状のものを用いることができる。

【0012】また、上記酸化物溶射用粒子の平均粒径は、特に限定されるものではないが、例えば、0.1~100μmのものを好適に用いることができる。本発明の酸化物溶射用粒子は、粒径が小さい場合においても流動性に優れるという特徴を有しているため、特に、平均粒径1~60μmのものを好適に用いることができる。

【0013】上記脂肪酸被膜を構成する脂肪酸としては、特に限定はなく、例えば、炭素数5~20の脂肪酸を用いることができる。作業性および流動性等を考慮すると、炭素数10~20の脂肪酸を用いることが好ましい。これらの中でも、特に、飽和脂肪酸が好ましく、例えば、ステアリン酸、ラウリン酸等を好適に用いることができる。これらの脂肪酸は、1種単独でまたは2以上を混合して用いることができる。また、脂肪酸化合物としては、該脂肪酸の塩等が挙げられる。なお、脂肪酸中にアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素を含まないものが好適である。

【0014】また、上記酸化物溶射用粒子は、当該溶射

用粒子を溶射してなる被膜を高純度にし、有色斑点の発生を防止するとともに、当該被膜を有する溶射部材に十分な耐食性を付与することを考慮すると、鉄族元素(Fe、Ni、Co等)、アルカリ金属元素(Na、K等)、およびアルカリ土類金属元素(Mg、Ca等)の総量が酸化物換算で20ppm以下であることが好ましい。なお、鉄族元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素の測定は、酸化物溶射用粒子を酸分解した後、ICP分光分析(誘導結合高周波プラズマ分光分析)で測定したものである。

【0015】上記酸化物溶射用粒子の製造方法は、特に限定されるものではなく、①原料となる酸化物粒子を直接脂肪酸で処理して脂肪酸被膜および/または脂肪酸化合物被膜を形成する方法、②脂肪酸を有機溶媒に溶解してなる溶液と、酸化物粒子とを混合した後、有機溶媒を留去して酸化物粒子表面に脂肪酸被膜および/または脂肪酸化合物被膜を形成する方法等を用いることができる。この際、脂肪酸を酸化物粒子の重量に対して0.05~5wt%、特に0.1~3wt%用いることが好ましい。なお、脂肪酸、酸化物粒子を構成する酸化物については、先に述べたものと同様のものを用いることができる。

【0016】ここで、脂肪酸量が0.05%未満であると、得られる溶射用粒子の流動性が低下する虞があり、該粒子を用いてなる溶射被膜表面が平滑性に劣る場合があると同時に、特に10μm以下の小粒径の場合には、フィーダーにかからない虞がある。一方、脂肪酸量が5wt%を超えると、被膜中に余剰炭素が残留してしまい、耐食性が悪くなる虞があると同時に、炭素単体が残り溶射被膜上に斑点が生じる虞がある。

【0017】上記②の方法を採用する場合に、使用可能な有機溶媒としては、脂肪酸を溶解可能なものであれば、特に限定はなく、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール系溶媒、ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒を用いることができる。また、有機溶媒を留去する方法としては、特に限定はなく、公知の種々の溶媒留去法を用いることができ、例えば、室温~100℃程度で揮発させる方法、常圧または減圧蒸留する方法、噴霧乾燥法、流動床乾燥法等を用いることができる。

【0018】上記②の方法の具体例を挙げると、ステアリン酸等の脂肪酸を酸化物粒子の重量に対して0.05~5wt%の範囲となる量(例えば、0.05~5g)を、エタノール等の有機溶媒に混合溶解した溶液中に、酸化物粒子(例えば、100g)を添加する。得られた混合溶液を、0.1~2時間攪拌後、20~50℃で乾燥させて有機溶媒を留去し、表面に脂肪酸被膜および/または脂肪酸化合物被膜を有する酸化物溶射用粒子を得ることができる。

【0019】本発明に係る溶射部材は、基材と、この基

材表面に上述の酸化物溶射用粒子を溶射してなる被膜と、を備えることを特徴とする。ここで、基材としては、特に限定はなく、金属、合金、セラミックス、ガラス等を用いることができ、具体的には、Al、Ni、Cr、Zn、Zr、およびこれらの合金、アルミナ、窒化アルミ、窒化珪素、炭化珪素、石英ガラス、ジルコニア等が挙げられる。

【0020】上記基材表面の溶射被膜の厚さは50～500 μ mが好ましく、より好ましくは150～300 μ mである。被膜の厚さが50 μ m未満であると、当該被膜を有する溶射部材を耐食性部材として使用する場合、わずかの腐食で交換する必要が生じる虞がある。一方、被膜の厚さが500 μ mを超えると、厚すぎて被膜内部での剥離が生じやすくなる虞がある。

【0021】また、溶射部材の用途によって異なるが、被膜の表面粗さが60 μ m以下であることが好ましく、より好ましくは40 μ m以下である。表面粗さが60 μ mを超えると、溶射部材の使用時における変遷の原因となる虞があるとともに、例えば、半導体製造プロセスにおけるプラズマプロセス用部材に使用した場合には、プラズマ接触面積が大きくなるため、耐食性が悪くなる虞があり、腐食の進行によりパーティクルが発生する虞がある。すなわち、被膜の表面粗さを60 μ m以下とすることで、良好な耐食性が得られるとともに、膜表面に付着したパーティクルが少なくなる。したがって、耐食性ガス雰囲気下においても腐食が起こりにくく、当該溶射部材を耐食性部材として好適に使用することができる。

【0022】本発明の溶射部材は、基材表面に、上述の酸化物溶射用粒子をプラズマ溶射または減圧プラズマ溶射等にて被膜を形成することで得ることができる。ここで、プラズマガスとしては、特に限定されるものではなく、窒素/水素、アルゴン/水素、アルゴン/ヘリウム、アルゴン/窒素等を用いることができる。なお、溶射条件等については、特に限定はなく、基材、酸化物溶射用粒子等の具体的材質、得られる溶射部材の用途等に応じて適宜設定すればよい。

【0023】本発明の溶射部材においても、被膜中の鉄族元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素の総量が酸化物換算で20ppm以下であることが好ましいが、これは上述した各元素の総量が20ppm以下の酸化物溶射用粒子を用いることで達成できる。すなわち、鉄族元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素の総量が酸化物換算で20ppm以上混入している溶射用粒子を用いて被膜を形成した場合、被膜には溶射用粒子に混入しているだけの鉄族元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素がそのまま混入することになるが、上述のような酸化物溶射用粒子を用いることで、このような問題は生じないこととなる。

【0024】また、溶射部材の被膜中における上記各金属元素の総量が、酸化物換算で20ppm以下であ

ば、汚染が少ないため、当該溶射部材を高純度であることが要求される装置にも問題なく使用することができる。具体的には、液晶製造装置用部材、半導体製造装置用部材等として好適に使用することができる。

【0025】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。

【0026】【実施例1】ステアリン酸0.5gをエタノール200ml中に混合溶解した溶液中に、酸化アルミニウムの粉末（平均粒径50 μ m）100gを添加し、20分間攪拌後、50℃で乾燥させて表面にステアリン酸被膜を有する酸化物溶射用粒子を得た。得られた酸化物溶射用粒子を金属1nに埋込みした測定試料を用い、XPS（AXIS-HSi、島津KRATOS製）にて最表面から100nmまでの炭素濃度を測定した。具体的には、試料の測定領域を200×600 μ mエリアとし、照射X線としてMgを用い、最表面からArガスで200×600 μ mのエリアの測定領域を削りながら、深さ100 μ mまでの炭素濃度を調べ、最表面から100 μ mまでの平均炭素濃度を算出した。その結果を表1に示す。また、得られた酸化物溶射用粒子について、JIS-Z2504-1979に準拠した方法で、流動性を評価した。具体的には、漏斗の底部に栓をし、酸化物溶射用粒子50gを上記漏斗内に入れ、底部の栓を外すと同時に振動数60Hzで振幅0.4mmの振動を与え、粒子の全量が流下するのに要する秒数をn=5で測定した。測定結果の平均値を表1に示す。

【0027】【実施例2】ステアリン酸2.0gをエタノール200ml中に混合溶解した溶液中に、酸化イットリウムの造粒粉（平均粒径32 μ m）100gを添加し、20分間攪拌後、50℃で乾燥させて表面にステアリン酸被膜を有する酸化物溶射用粒子を得た。得られた酸化物溶射用粒子について、実施例1と同様にして、炭素濃度測定、流動性試験を行った。結果を表1に示す。

【0028】【実施例3】ステアリン酸0.2gを用いた以外は、実施例2と同様にして、表面にステアリン酸被膜を有する酸化物溶射用粒子を得た。得られた酸化物溶射用粒子について、実施例1と同様の流動性試験を行った。結果を表1に示す。

【0029】【実施例4】ステアリン酸0.02gを用いた以外は、実施例2と同様にして、表面にステアリン酸被膜を有する酸化物溶射用粒子を得た。得られた酸化物溶射用粒子について、実施例1と同様の流動性試験を行った。結果を表1に示す。

【0030】【実施例5】ステアリン酸2.0gをエタノール200ml中に混合溶解した溶液中に、酸化イットリウムの球状粉（平均粒径5 μ m）100gを添加し、20分間攪拌後、50℃で乾燥させて表面にステアリン酸被膜を有する酸化物溶射用粒子を得た。得られた

酸化物溶射用粒子について、実施例1と同様の流動性試験を行った。結果を表1に示す。

【0031】【実施例6】ステアリン酸0.2gを用いた以外は、実施例5と同様にして、表面にステアリン酸被膜を有する酸化物溶射用粒子を得た。得られた酸化物溶射用粒子について、実施例1と同様の流動性試験を行った。結果を表1に示す。

【0032】【実施例7】ステアリン酸0.02gを用いた以外は、実施例5と同様にして、表面にステアリン酸被膜を有する酸化物溶射用粒子を得た。得られた酸化物溶射用粒子について、実施例1と同様の流動性試験を行った。結果を表1に示す。

【0033】【実施例8】イットリウムアルミニウムガーネット(YAG)の造粒粉(平均粒径40 μ m)100gを用いた以外は、実施例1と同様にして酸化物溶射用粒子を得た。得られた酸化物溶射用粒子について、実施例1と同様にして、炭素濃度測定、流動性試験を行った。結果を表1に示す。

【0034】【実施例9】ステアリン酸1.0gおよび酸化イットリウムの超微粉(平均粒径0.5 μ m)50gを用いた以外は、実施例1と同様にして酸化物溶射用粒子を得た。得られた酸化物溶射用粒子について、粒子の使用量を10g、振動振幅を0.8mmにした以外は、実施例1と同様にして流動性試験を行った。結果を表1*

*に示す。

【0035】【比較例1】ステアリン酸を用いない以外は、実施例1と同様にして酸化物溶射用粒子を得た。得られた酸化物溶射用粒子について、実施例1と同様にして、炭素濃度測定、流動性試験を行った。結果を表1に示す。

【0036】【比較例2】ステアリン酸を用いない以外は、実施例2と同様にして酸化物溶射用粒子を得た。得られた酸化物溶射用粒子について、実施例1と同様の流動性試験を行った。結果を表1に示す。

【0037】【比較例3】ステアリン酸を用いない以外は、実施例5と同様にして酸化物溶射用粒子を得た。得られた酸化物溶射用粒子について、実施例1と同様の流動性試験を行った。結果を表1に示す。

【0038】【比較例4】ステアリン酸を用いない以外は、実施例8と同様にして酸化物溶射用粒子を得た。得られた酸化物溶射用粒子について、実施例1と同様の流動性試験を行った。結果を表1に示す。

【0039】【比較例5】ステアリン酸を用いない以外は、実施例9と同様にして酸化物溶射用粒子を得た。得られた酸化物溶射用粒子について、実施例9と同様の流動性試験を行った。結果を表1に示す。

【0040】

【表1】

	酸化物粒子	平均粒径 (μ m)	酸化物粒子重量に対するステアリン酸使用量 (wt%)	流動性 (秒)	炭素濃度 (wt%)
実施例1	Al ₂ O ₃	30	0.5	31	12
実施例2	Y ₂ O ₃	32	2	53	28
実施例3	Y ₂ O ₃	32	0.2	67	—
実施例4	Y ₂ O ₃	32	0.02	63	—
実施例5	Y ₂ O ₃	5	2	12	—
実施例6	Y ₂ O ₃	5	0.2	9	—
実施例7	Y ₂ O ₃	5	0.02	41	—
実施例8	YAG	40	0.5	45	15
実施例9	Y ₂ O ₃	0.5	2	13	—
比較例1	Al ₂ O ₃	50	0	42	0.3
比較例2	Y ₂ O ₃	32	0	97	—
比較例3	Y ₂ O ₃	5	0	58	—
比較例4	YAG	40	0	61	—
比較例5	Y ₂ O ₃	0.5	0	31	—

【0041】表1に示されるように、実施例1～9で得られた各酸化物溶射用粒子は、その表面にステアリン酸被膜を有しているため、表面の平滑性に優れており、それぞれ対応する比較例の粒子よりも流動性に優れていることがわかる。特に、平均粒径0.5 μ mという超微粉の場合でも、良好な流動性を示していることがわかる(実施例9参照)。

【0042】【実施例10】実施例6で得られた酸化物溶射用粒子を用い、アルミニウム製基材上にアルゴン・水素ガスを用いて該粒子をプラズマ溶射して厚さ215

μ mの溶射被膜を形成した。得られた被膜の表面粗さRaを、JIS B0601に準拠した方法により測定したところ、5 μ mと極めて平滑であった。

【0043】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明によれば、表面に脂肪酸被膜および/または脂肪酸化合物被膜を有する酸化物溶射用粒子であるから、粒径が小さい場合であっても流動性を良好なものとするができる。したがって、該溶射用粒子を基材上に溶射することで、表面研磨加工を施さなくとも、滑らかで凹凸のない溶射被膜

(6)

特開2002-332559

9

10

を得ることができる。